(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2002-201110 (P2002-201110A)

(43)公開日 平成14年7月16日(2002.7.16)

(51) Int.Cl.7

A61K 7/00

餞別記号

FΙ A61K 7/00 テーマコード(参考)

J 4C083

. B

審査請求 未請求 請求項の数14 〇L (全 20 頁)

(21)出廢番号

特願2001-295991(P2001-295991)

(22) 出願日

平成13年9月27日(2001.9.27)

(31)優先権主張番号 10059818.8

(32)優先日

平成12年12月1日(2000.12.1)

(33)優先権主張国

ドイツ (DE)

(71)出顧人 597109656

クラリアント・ゲゼルシャフト・ミト・ベ

シユレンクテル・ハフツング

ドイツ連邦共和国、65929フランクフル

ト・アム・マイン、プリユーニングストラ

一セ、50

(72)発明者 マチアス・レッフラー

ドイツ連邦共和国、ニーデルンハウゼン、

カルルーデンゲスーストラーセ、13

(74)代理人 100069556

弁理士 江崎 光史 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 装飾化粧用及び皮膚用剤

(57)【要約】

【課題】 装飾化粧用及び皮膚用剤。

【解決手段】 本発明の対象は、装飾化粧用及び皮膚用 剤において、

- A) アクロイルジメチルタウリン酸及びアクロイルジメ チルタウレート、
- B)場合により1種以上のその他のオレフィン系不飽和 の非カチオン性コモノマー、
- C)場合により1種以上のその他のオレフィン系不飽和 のカチオン性コモノマー、
- D)場合により1種以上のケイ素含有成分、
- E)場合により1種以上のフッ素含有成分、
- F)場合により1種以上のマクロモノマーのラジカル共 重合によって得られるコポリマー少なくとも1種を含有 し、
- G) この際上記共重合は場合によりポリマー添加物少な くとも1種の存在下に行われ、
- H) 但し、この場合成分A) はグループD) ~G) の1 つから選ばれた少なくとも1種の成分で共重合される、 ことを特徴とする、上記剤である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】装飾化粧用及び皮膚用剤において、

- A) アクロイルジメチルタウリン酸及びアクロイルジメ チルタウレート、
- B)場合により1種以上のその他のオレフィン系不飽和 の非カチオン性の場合により架橋するコモノマーーー これは少なくとも1個の酸素原子、窒素原子、
- イオウ原子又はリン原子を有し、かつ500g/モルより小さい分子量を有する――――、
- C)場合により1種以上のその他のオレフィン系不飽和のカチオン性コモノマー――これは少なくとも1個の酸素原子、窒素原子、イオウ原子又はリン原子を有し、かつ500g/モルより小さい分子量を有する―――
- D)場合により1種以上の少なくとも単官能性の、ラジカル重合が可能であるケイ素含有成分、
- E)場合により1種以上の少なくとも単官能性の、ラジカル重合が可能であるフッ素含有成分、
- F)場合により1種以上の1回又は多数回オレフィン系不飽和の場合により架橋するマクロモノマーーこれはそれぞれ少なくとも1個の酸素原子、窒素原子、イオウ原子又はリン原子を有し、200g/モル以上の数平均分子量を示し、この際マクロモノマーはケイ素含有成分D)又はフッ素含有成分E)ではないーーー、
- のラジカル共重合によって得られるコポリマー少なくと も1種を含有し、
- G) この際上記共重合は場合により200g/モル~1 0g g/モルの数平均分子量を有するポリマー添加物少なくとも1種の存在下に行われ、
- H)但し、この場合成分A)はグループD)~G)の1 つから選ばれた少なくとも1種の成分で共重合される、

 $R^{1} - Z - [(Si(R^{3} R^{4}) - 0 -)_{w} - (Si(R^{5} R^{6}) - 0)_{x}] - R^{2}$ (I)

(式中、

R1 はビニルー、アリルー、メタアリルー、メチルビニルー、アクリルー、メタクリルー、クロトニルー、セネシオニルー、イタコニルー、マレイニルー、フマリルー又はスチリル基であり、

Zは化学架橋基であり、これは好ましくは-O-、-((C_1-C_{50}) アルキレン) -、-((C_6-C_{30}) アリーレン) -、-((C_5-C_8) シクロアルキレン) -、-((C_1-C_{50}) アルケニレン) -、-(ボリプロピレンオキシド) -0、-(ボリプロピレンオキシド) -0、-(ボリプロピレンオキシド) -0、ボリエチレンオキシド) -0、式中、-0、及び -0 は相互に無関係に -0 の数を示し、-0 と -0 と -0 と -0 の数を示し、-0 と -0 と -

 $-((C_1 - C_{10}) アルキル) - (Si(OCH_3)_2) - 及び - (Si(OCH_3)_2) - から選ばれた化学架橋であり、$

R³ , R⁴ , R⁵ 及びR⁶ は相互に無関係に-CH₃ 、

ことを特徴とする、上記剤。

【請求項2】コモノマーB)が、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸の塩、不飽和カルボン酸の無水物、炭素原子数1~22の脂肪族、オレフィン系、脂環式、芳香脂肪族又は芳香族アルコールと不飽和カルボン酸のエステル、開放鎖Nービニルアミド、3~9員成の環状Nービニルアミド、アクリル酸のアミド、メタクリル酸のアミド、置換されたメタクリル酸のアミド、置換されたメタクリル酸のアミド、2ービニルピリジン、4ービニルピリジン、酢酸ビニル、スチレン、アクリルニトリル、塩化ビニル・塩化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ビニルリン酸又はそのエステル又は塩、ビニルスルホン酸又はそのエステル又は塩及び(又は)メタアリルスルホン酸又はそのエステル又は塩及び(又は)メタアリルスルホン酸又はそのエステル又は塩である、請求項1記載の剤。

【請求項3】2つのコモノマーC)が、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド(DADMAC)、[2-(メタアクリロイルオキシ)エチル]トリメチルアンモニウムクロライド(MAPTAC)、[2-(アクリロイルオキシ)エチル]トリメチルアンモニウムクロライド、[2-メタアクリルアミドエチル]トリメチルアンモニウムクロライド[2-(アクリルアミド)エチル]トリメチルアンモニウムクロライド、N-メチルー2ービニルピリジニウムクロライド

N-メチル-4-ビニルピリジニウムクロライド ジメチルアミノエチルメタクリレート ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、メタクリロ イルエチル-N-オキシド及び(又は)メタクリロイル エチルーベタインである、請求項1又は2記載の剤。 【請求項4】ケイ素含有成分D)が式(I)

 $(R^{\circ} R^{\circ}) = U_{1} I = R^{2} \qquad (I)$ $= O = C H_{2} ... = C_{6} H_{5}$

 $-O-CH_3$ 、 $-C_6H_5$ 又は $-O-C_6H_5$ を示し、w、xは $0\sim500$ の数を示し、この際wもxも0より大きくなければならなず、そして R^2 はそれぞれ炭素原子数 $1\sim50$ の飽和又は不飽和の、脂肪族、脂環式、芳香脂肪族又は芳香族残基又は式-OH、 $-NH_2$ 、-N(CH_3)、 $-R^7$ 又は基 $-Z-R^1$ (式中、Z及び R^1 は上述に意味を有し、 R^7 は式 $-O-Si(CH_3)$ 3、 $-O-Si(J_2-L)$ 9、 $-O-Si(O-Si(CH_3)$ 9、 $-O-Si(O-Si(CH_3)$ 9、-O-Si(O-Si(D+1)9 (O-Si(D+1)) (O-Si(D+1)9 (O-Si(D+1)) (O-Si(D+1)) (O-Si(D+1)9 (O-Si(D+1)) (O-Si(D+1)) (O-Si(D+1)9 (O-Si(D+1)) (O-Si(D+1)) (O-Si(D+1)) (O-Si(D+1)9 (O-Si(D+1)) (O-Si(D+1))

【請求項5】 フッ素含有成分E)が式(II)
R¹ -Y-C_r H_{2r}C_s F_{2s}CF₃ (II)
[式中、

R¹ はビニル系不飽和化合物の群、好ましくはビニルー、アリルー、メタアリルー、メチルビニルー、アクリルー、メタアクリルー、クロトニルー、セネシオニル

-、イタコニルー、マレイニルー、フマリル-又はスチ リル基からの重合可能な官能基であり、

Yは化学架橋基、好ましくは特に一〇一、一C(O) -, -C (0) -O-, -S -, -O-CH₂ -CH (O-) -CH₂ OH, $-O-CH_2$ -CH (OH) - $CH_2 - O - (-O - SO_2 - O - (-O - S(O) - O))$ $O-\ -PH-\ -P(CH_3)-\ -PO_3-$ H-、-N (CH_3) -、-O- (C_1 $\sim C_{50}$) PN+ルーロー、一ローフェニルーロー、一ローベンジルーロ -、-O-(C₅ ~C₈)シクロアルキル-O-、-O $R^{1} - Y - [(A)_{y} - (B)_{w} - (C)_{z} - (D)_{z}] - R^{2}$

(式中、

R1 はビニル系不飽和化合物の群、好ましくはビニル ー、アリルー、メタアリルー、メチルビニルー、アクリ ルー、メタクリルー、クロトニルー、セネシオニルー、 イタコニルー、マレイニルー、フマリルー又はスチリル 基からの重合可能な官能基であり、

Yは化学架橋基、好ましくは一〇一、一S一、一C (0) - C(0) - C - CH, -CH(0)-) $-CH_2$ OH, $-O-CH_2$ -CH (OH) -CH2 O-, -O-SO₂ -O-, -O-SO-O-, -P H-、-P(CH₃)-、-PO₃-、-NH-及び-N(CH₃)-でありA, B, C及びDは相互に無関係 に個別の化学繰り返し単位群、好ましくはアクリルアミ ド、メタクリルアミド、エチレンオキシド、プロピレン オキシド、AMPS、アクリル酸、メタクリル酸、メチ ルメタクリレート、アクリルニトリル、マレイン酸、酢 酸ビニル、スチレン、1,3-ブタジエン、イソプレ ン、イソブテン、ジエチルアクリルアミド及びジイソプ ロピルアクリルアミド、特に好ましくはエチレンオキシ ド、プロピレンオキシドに由来するものであり、 v、w、x及びzは相互に無関係に0~500、好まし

この際v、w、x及びzの合計は平均≥1であり、そし てR² は線状又は分枝状脂肪族、オレフィン系、脂環 式、芳香脂肪族又は芳香族(C₁-50)炭化水素残基又 は-OH、-NH₂ 又は-N(CH₃)であるか又は [-Y-R¹]である。)で表わされる化合物である、 請求項1ないし5のいずれかに記載の剤。

くは1~30であり、

【請求項7】ポリマー添加物G)が、N - ビニルホルム アミド、Nービニルアセトアミド、Nービニルピロリド ン、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、アクリロ イルジメチルタウリン酸、N-ビニルカプロラクタム、 N-ビニルメチルアセトアミド、アクリルアミド、アク リル酸、メタクリル酸、N-ビニルモルホリド、ヒドロ キシメチルメタクリレート、ジアリルジメチルアンモニ ウムクロライド(DADMAC)及び(又は)[2-(メタアクリロイルオキシ) エチル] トリメチルアンモ ニウムクロライド(MAPTAC);ポリアルキレング リコール及び(又は)アルキルポリグリコールからのホ

- (C₁ ~C₅₀) アルケニル-O-、-O- (CH (C H_3) $-CH_2$ -O) $_n$ - $_n$ -O - $(CH_2$ - CH_2 -O'_n -及U'-O-[CH-CH₂ -O]_n -[CH₂ - C H₂ - O] 。) 。 - (式中、n、m及び o は相互に 無関係に0~200の数を示す。)であり、

r、sは相互に無関係に0~200であってよい化学量 論係数である。]で表わされる化合物である、請求項1 ないし4のいずれかに記載の剤。

【請求項6】マクロモノマーF)が式(III)

(III)

モー又はコポリマーである、請求項1ないし6のいずれ かに記載の剤。

【請求項8】共重合が少なくとも1種のポリマー添加物 G)の存在下に行われる、請求項1ないし7のいずれか に記載の剤。

【請求項9】 コポリマーが架橋されている、請求項1 ないし8のいずれかに記載された剤。

【請求項10】コポリマーを t - ブタノール中での沈殿 重合によって製造する、請求項1ないし9のいずれかに 記載の剤。

【請求項11】 コポリマーが水溶性又は水膨潤性であ る、請求項請求項1ないし10のいずれかに記載の剤。 【請求項12】完成された剤に対してコポリマー0.0 1~10重量%を含有する、請求項1~11のいずれか に記載の剤。

【請求項13】顔料を金属酸化物の形で、好ましくは酸 化鉄、雲母-酸化鉄、酸化チタン、雲母-酸化チタン、 ウルトラマリン、酸化クロムの形で、カチオン性皮膜で 変性された顔料の形で、SiO。、シリカ、ZnO、カ オリン、SiO。で変性されたカオリン、ポリテトラフ ルオロエチレン、ナイロン、タルク、雲母、ポリメチル メタクリレート、ポリエチレンの形で含有する、請求項 1~12のいずれかに記載の剤。

【請求項14】メーキャップ、ファンデーション、フェ イスパウダー、ルージュ、マスカラ、アイシャドウ、ア イライナー、口紅、クリーム、毛染め、サンプロテクト 剤、ネイルラッカー又はカラージェルである、請求項1 ~13のいずれかに記載の剤。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、装飾化粧用及び皮 膚用剤に関する。

[0002]

【従来の技術】装飾用化粧料(装飾化粧剤)は種々の形 態で、たとえばパウダー、懸濁液、分散液、クリーム及 びジェルの形で使用される。O/W型及びW/O型エマ ルションとしてのエマルションが好ましい。エマルショ ンは一般にアニオン、非イオン及び(又は)両性乳化剤 を用いて製造される。この種の乳化剤はしばしば、特に

長期にわたる、頻繁の使用で皮膚刺激を生じる。O/W 型エマルションの場合、水性相用ゲル化剤として、たと えば多四級化合物(ポリクオターニウム: Polyquaterni umverbindungen) が使用される。ゲル相での顔料の吸収 力が及びエマルションの微分散性又は安定性が不十分で ある。化粧用エマルションにとって油中水型エマルショ ンが有利である。というのはこのエマルションは皮膚を なめらかにし、水分を付与する作用を有し、そして皮膚 に良好な外観を与えるからである。W/O型エマルショ ン中で、使用される顔料を被覆又はその他の変性によっ て油相に移行させる。皮膚上での化粧料の十分な付着を 達成するために、疎水性膜形成剤、たとえばアルキル化 されたビニルピロリドンポリマーを添加する。しかし疎 水性膜形成剤は生じる皮脂によって溶解され、それによ ってこの剤の付着が除かれ、その結果として顔料の所望 されない色変化が起こる。

【0003】装飾用化粧料のその他の公知の製造法の場合、水中油型エマルションの外側水相に親水性膜形成剤が添加される。この場合、化粧料の適用前又はその後色が極めて異なるということが欠点である。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】驚くべきことに、本発明者は、アクロイルジメチルタウリン酸を主体とする新しい種類のコポリマー――これは同様に増粘剤、コンシステンシー付与剤、乳化剤、膜形成剤、付着剤、滑剤、分散剤及び(又は)安定剤として使用することができる――が多数の装飾用化粧料の調製に良好に適することを見出した。

[0005]

【課題を解決するための手段】したがって、本発明の対象は装飾化粧用及び皮膚用剤において、

- A) アクロイルジメチルタウリン酸及びアクロイルジメ チルタウレート、
- B)場合により1種以上のその他のオレフィン系不飽和の非カチオン性の場合により架橋するコモノマーーーこれは少なくとも1個の酸素原子、窒素原子、イオウ原子又はリン原子を有し、かつ500g/モルより小さい分子量を有するーーー、
- C)場合により1種以上のその他のオレフィン系不飽和のカチオン性コモノマー――これは少なくとも1個の酸素原子、窒素原子、イオウ原子又はリン原子を有し、かつ500g/モルより小さい分子量を有する―――
- D)場合により1種以上の少なくとも単官能性の、ラジカル重合が可能であるケイ素含有成分、
- E)場合により1種以上の少なくとも単官能性の、ラジカル重合が可能であるフッ素含有成分、
- F)場合により1種以上の1回又は多数回オレフィン系不飽和の場合により架橋するマクロモノマー――これはそれぞれ少なくとも1個の酸素原子、窒素原子、イオ

ウ原子又はリン原子を有し、200g/モル以上の数平 均分子量を示し、この際マクロモノマーはケイ素含有成 分D)又はフッ素含有成分E)ではない―――、のラ ジカル共重合によって得られるコポリマー少なくとも1 種を含有し、

- G) この際上記共重合は場合により200g/モル~10°g/モルの数平均分子量を有するポリマー添加物少なくとも1種の存在下に行われ、
- H)但し、この場合成分A)はグループD)~G)の1 つから選ばれた少なくとも1種の成分で共重合される、 ことを特徴とする、上記剤である。

【0006】本発明のコポリマーは 10^3 g/モル ~ 1 0^9 g/モル、特に好ましくは 10^4 $\sim 10^7$ g/モル、特に好ましくは 5×10^4 $\sim 5\times 10^6$ g/モルの分子量を有するのが好ましい。

【0007】アクリロイルジメチルタウラートは、アクリロイルジメチルタウリン酸(アクリルアミドプロピルー2ーメチルー2ースルホン酸)の無機又は有機塩であることができる。そのLi^一、Na^一、K^一、Mg¹¹ー、Ca¹¹ー、Al¹¹¹ー及び(又は)NH₄^ー塩が好ましい。同様にそのモノアルキルアンモニウムー、ジアルキルアンモニウムー、トリアルキルアンモニウムー、ジアルキルアンモニウムー、トリアルキルアンモニウムー及び(又は)テトラアルキルアンモニウム塩が好ましく、この際アミンのアルキル置換基は相互に無関係に(C_1-C_{22})アルキル基又は(C_2-C_{10})ヒドロキシアルキル基であることができる。更に、種々のエトキシル化度を有する $1\sim3$ ヶ所エトキシル化されたアンモニウム化合物も好ましい。上記代表物の2種以上の混合物も本発明の範囲内であることを明記しなければならない。

【0008】アクリロイルジメチルタウリン酸の中和度は0~100%であることができ、80%以上の中和度が特に好ましい。

【0009】コポリマーの全量に対して、アクリロイルジメチルタウリン酸又はアクリロイルジメチルタウラートの含有量は少なくとも0.1重量%、好ましくは20~99.5重量%、特に好ましくは50~98重量%である。

【0010】コモノマーB)として、すべてのオレフィン不飽和、非カチオンモノマーを使用することができ、その反応パラメーターはアクリロイルジメチルタウリン酸及び(又は)アクリロイルジメチルタウラートとの共重合をそれぞれの反応媒体中で可能にする。

【0011】コモノマーB)として、不飽和カルボン酸及びその無水物及び塩、並びに炭素数1~30の脂肪族、オレフィン系、脂環式、芳香脂肪族又は芳香族アルコールとのエステルが好ましい。

【0012】不飽和カルボン酸として、アクリル酸、メタクリル酸、スチロールスルホン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸及びセネシオ酸が特に好

ましい。

【0013】対イオンとして、 Li^+ 、 Na^+ , K^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , $A1^{+++}$ 、 NH_4^+ 、モノアルキルアンモニウムー、・リアルキルアンモニウムー、・リアルキルアンモニウムー及び(又は)テトラアルキルアンモニウム基が好ましく、この際アミンのアルキル置換基は相互に無関係に(C_1-C_{22})アルキル基又は3個の(C_2-C_{10})ヒドロキシアルキル基であることができる。【0014】更に、種々のエトキシル化度を有する1~3ヶ所エトキシル化されたアンモニウム化合物を使用することができる。カルボン酸の中和度は0~100%であることができる。

【0015】コモノマーB)として、更に開放鎖N-ビ ニルアミド、好ましくはNービニルホルムアミド(VI FA)、Nービニルメチルホルムアミド、Nービニルメ チルアセトアミド (VIMA) 及びN-ビニルアセトア ミド;3~9員成の環状N-ビニルアミド(N-ビニル アクタム)、好ましくはN-ピニルピロリドン(NV P) 及びN-ビニルカプロラクタム; アクリル酸のアミ ド、メタクリル酸のアミド、好ましくはアクリルアミ ド、メタクリルアミド、N, N-ジメチルーアクリルア ミド、N, N-ジエチルアクリルアミド及びN, N-ジ イソプロピルアクリルアミド;アルコキシル化されたア クリルー及びメタクリルアミド、好ましくはヒドロキシ エチルメタクリレート、ヒドロキシメチルーメタクリル アミド、ヒドロキシエチルメタクリルアミド、ヒドロキ シプロピルーメタクリルアミド及びコハク酸モノー[2 - (メタクリロイルオキシ) -エチルエステル]; N、 N-ジメチルアミノメタクリレート;ジエチルアミノー メチルメタクリレート:アクリル-及びメタクリルアミ ドグリコール酸; 2-及び4-ビニルピリジン; 酢酸ビ ニル;メタクリル酸グリシドエステル;スチレン;アク リルニトリル;塩化ビニル;ステアリルアクリレート; ラウリルメタクリレート;塩化ビニリデン;及び(又) は) テトラフルオロエチレンが好ましい。

【0016】コモノマーB)として、同様に無機酸及びその塩及びエステルが適当である。好ましい酸はビニルホスホン酸、ビニルスルホン酸、アリルホスホン酸及びメタアリルホスホン酸である。

【0017】コポリマーの全量に対して、コモノマーB)の含有量は0~99.8重量%であり、好ましくは0.5~80重量%、特に好ましくは2~50重量%である。

【0018】コモノマーC)として、カチオン電荷を有するすべてのオレフィン不飽和モノマーが挙げられ、こ

で表わされる成分である。この際R¹ はビニル系、不飽 和化合物の群からの重合可能な官能基であり、この化合 物はラジカル重合法でポリマー構造の形成に適する。R ¹ はビニルー、アリルー、メタアリルー、メチルビニル れは選択された反応媒体中でアクリロイルジメチルタウリン酸又はその塩を用いてコポリマーを生成することができる。この際鎖上に生じるカチオン電荷の分布はランダム、交互、ブロックー及び傾斜状であることができる。カチオンコモンマーC)はカチオン電荷がベタイン構造、両性イオン構造又は無定形構造の形であるものを意味することを示す。

【0019】本発明の範囲のコモノマーC)は、またアミノ官能化された前駆体であり、これはポリマー様反応によってその対応する四級化誘導体(たとえば硫酸ジメチル、塩化メチレンとの反応)、両性イオン誘導体(たとえば過酸化水素との反応)、ベタイン誘導体(たとえばクロロ酢酸との反応)又は無定形誘導体に変えることができる。

【0020】コモノマーC)として、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド(DADMAC)、[2-(メタクリロイルオキシ)エチル]トリメチルアンモニウムクロライド(MAPTAC)、[2-(アクリロイルオキシ)エチル]トリメチルアンモニウムクロライド、[2-メタクリルアミドエチル]トリメチルアンモニウムクロライド

[2-(アクリルアミド) エチル] トリメチルアンモニ ウムクロライド、N-メチル-2-ビニルピリジニウム クロライド

N-メチル-4-ビニルピリジニウムクロライド ジメチルアミノエチルメタクリレート ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、メタクリロ イルエチル-N-オキシド及び(又は)メタクリロイル エチルーベタインであるのが好ましい。

【0021】コポリマーの全量に対して、コモノマー C)の含有量は $0.1\sim99.8$ 重量%、好ましくは $0.5\sim30$ 重量%、特に好ましくは $1\sim20$ 重量%である。

【0022】重合可能なケイ素含有成分D)として、すべての少なくとも1回オレフィン系不飽和の化合物が適当であり、この化合物はそれぞれ選択された反応条件下でラジカル共重合ができる。この場合、生じるボリマー鎖上での個々のケイ素含有モノマーの分布は、必ずランダム行われてはならない。たとえばブロックー(マルチブロックー)又は傾斜状構造の形成も本発明の範囲内である。2種以上の種々のケイ素含有代表物の組み合わせも可能である。2種以上の重合活性基を有するケイ素含有成分の使用は分枝状又は架橋された構造の形成を生じる

不飽和モノマーが挙げられ、こ 【0023】好ましいケイ素含有成分D)は、式(I)· R¹- Z-[(Si(R³ R⁴)-O-) " -(Si(R⁵ R⁵)-O),]- R² (I)

ー、アクリルー、メタクリルー、クロトニルー、セネシオニルー、イタコニルー、マレイニルー、フマリルー又はスチリル基であるのが好ましい。反応性末端基R1 にケイ素含有ポリマー鎖を結合させるために、適当な化学

【OO24】 R^3 , R^4 , R^5 及び R^6 は相互に無関係 に $-CH_3$ 、 $-O-CH_3$ 、 $-C_6H_5$ 又は $-O-C_6$ H_5 を示す。

【0025】指標w及びxは化学量論係数を表わし、これは相互に無関係に0~500、好ましくは10~250である。

【0026】鎖上の繰り返し単位群の分布はランダム又

はブロック状、交互に又は傾斜状であってよい。

【0028】R² が基 [-Z-R¹] の要件である場合、これは生じるポリマー構造を架橋するために使用することができる二官能性モノマーである。

【0029】式(I)はポリマー型分布を有するビニル系官能化れた、ケイ素含有ポリマー類を示すばかりか、個別の分子量を有する特定された化合物も示す。

【0030】特に好ましいケイ素含有成分は次のアクリール又はメタクリル変性されたケイ素含有成分である: 【0031】

【化1】

メタクリルオキシプロピルジメチルシリル末端ブロック されたポリジメチルシロキサン(f=2~500)。 【0032】 【化2】

メタクリルオキシプロピル末端ブロックされたポリジメ チルシロキサン($f = 2 \sim 500$)。

[0033]

【化3】

ビニルジメチルシリル末端ブロックされたポリジメチルシロキサン($f = 2 \sim 500$)。

【0034】コポリマーの全量に対して、ケイ素含有成分の含有量は99.9重量%まで、好ましくは0.5~30重量%、特に好ましくは $1\sim20$ 重量%であることができる。

【0035】重合可能なフッ素含有成分E)として、すべての少なくとも1回オレフィン系不飽和の化合物が適当であり、この化合物はそれぞれ選択された反応条件下でラジカル共重合ができる。この場合、生じるポリマー鎖上での個々のケイ素含有モノマーの分布は、当然ランダムに行われてはならない。たとえばブロックー(マルチブロックー)又は傾斜状構造の形成も本発明の範囲内である。2種以上の種々のフッ素含有成分E)の組み合わせも可能である。この際当業者は、単官能性代表物がくし形構造の形成を生じ、これに対して二、三又は多官能性成分E)は少なくとも部分架橋された構造を生じ

【0036】好ましいフッ素含有成分E)は式 I R¹ -Y-C_r H_{2r}C_s F_{2s}CF₃ (II) で表わされるものである。この際 R¹ はビニル系不飽和 化合物の群からの重合可能な官能基であり、ラジカル重

合法でポリマー構造の構成に適する。R1 は好ましくは ビニルー、アリルー、メタアリルー、メチルビニルー、 アクリルー、メタクリルー、クロトニルー、セネシオニ ルー、イタコニルー、マレイニルー、フマリルー又はス チリル基、特に好ましくはアクリルー及びメタクリル基

【0037】フッ素含有基を反応性末端基R1 に結合さ せるために、適する化学架橋基Yが必要である。好まし い化学架橋基Yは、-O-、-C(O)-、-C(O) -O-\ -S -\ -O-CH, -CH (O-) -CH , OH, -O-CH, -CH(OH)-CH, -O--O-SO₂ -O-、-O-S (O) -O-、-PH -, $-P(CH_3)$ -, $-PO_3$ -, -NH -, -N $(CH_3) - . -O - (C_1 \sim C_{50}) P N + N - O - .$ -0-フェニル-0-、-0-ベンジル-0-、-0-(C₅ ~C₈)シクロアルキル-O-、-O-(C₁ ~ C₅₀) アルケニル-O-、-O-(CH(CH₃)-C $H_2 - O)_n - CO - (CH_2 - CH_2 - O)_n - \mathcal{B}$ $U - O - [CH - CH_2 - O]_n - [CH_2 - CH_2 - CH_2]_n$ O]。)。-(式中、n、m及びoは相互に無関係にO ~200の数を示し、EO/PO単位の分布はランダム 又はブロック状であってよい。) である。r、sは相互 に無関係に0~200であってよい化学量論係数であ

【0038】式(II)で表わされる好ましいフッ素含 $R^1 - Y - [(A)_u - (B)_u - (C)_v - (D)_v] - R^2$

で表される化合物であることが好ましい。この際R1 は ラジカル重合法でポリマー構造を形成するのに適する、 ビニル系不飽和化合物の群からの重合性官能基である。 R1 はビニル、アリル、メタリル、メチルビニル、アク リル $(CH_2 = CH - CO -)$ 、メタクリル $(CH_2 =$ C [CH₃] -CO-)、クロトニル、セネチニル、イ タコニル、マレイニル、フマリルまたはスチリル基であ るのが好ましい。反応性末端基にポリマー鎖を結合させ るために適当な架橋基Yが必要である。好ましい架橋基 Yには、-O-、-C(O)-、-C(O)-O-、-S-, -O-CH₂ -CH(O-)-CH₂ OH, -O $-CH_2$ -CH (OH) $-CH_2$ O-, $-O-SO_2$ -O-, -O-S(O)-O-, -PH-, -P(C) H_3) -、 $-PO_3$ -, $-NH-及び-N(CH_3)$ -、特に-O-である。

【0042】マクロモノマーのポリマー中心部分は個別 の繰り返し単位群群A、B、C及びDによって表され る。好ましい繰り返し単位群A、B、C及びDはアクリ ルアミド、メタクリルアミド、エチレンオキシド、プロ ピレンオキシド、AMPS、アクリル酸、メタクリル 酸、メチルメタクリレート、アクリルニトリル、マレイ

有成分E)は、パーフルオロヘキシルエタノール-メタ クリレート、パーフルオロヘキソイルプロパノールーメ タクリレート、パーフルオロオクチルエタノールーメタ クリレート、パーフルオロオクチルプロパノールーメタ クリレート、パーフルオロヘキシルエタノリルポリグリ コールエーテルーメタクリレート、パーフルオロヘキソ イループロパノリルーポリ「エチレングリコールーコー プロピレングリコールエーテル] -アクリレート、パー フルオロオクチエタノリルーポリー [エチルグリコール ーブロックコープロピレングリコールエーテル]ーメタ クリレート、パーフルオロオクチルプロパノリルーポリ プロピレンーグリコールエーテルーメタクリレートがあ

【0039】フッ素含有成分の重量割合はコポリマーの 全量に対して99.9重量%まで、好ましくは0.5~ 30重量%、特に好ましくは1~20重量%である。

【0040】マクロモノマーF)は1個以上の個別の繰 り返し単位群群および200g/mol以上の数平均分 子量を有するを少なくとも1回オレフィン系の官能化さ れたポリマーである。共重合の際に化学的に異なるマク ロモノマーF)の混合物も使用することができる。マク ロモノマーは1個以上の繰り返し単位群で構成され、そ してポリマーに特徴的な分子量分布を示すポリマー構造 である。

【0041】マクロモノマーF) は式(III)

(III)

ン酸、醋酸ビニル、スチレン、1,3-ブタジエン、イ ソプレン、イソブテン、ジエチルアクリルアミドおよび ジイソプロピルアクリルアミドに由来する。

【0043】式(III)中の指数v、w、xおよびz は、繰り返し単位群に関する化学量論係数を表わす。 v、w、xおよびzは相互に無関係に0~500、好ま しくは1~30であり、これら4つの係数の合計は平均 して≥1でなければならない。

【0044】マクロモノマー鎖上の繰り返し単位群の分 布は統計的でも、ブロック状でも、交互でもまたは傾斜 状でもよい。

【0045】R² は直鎖状または分枝状脂肪族、オレフ ィン系、脂環式、芳香脂肪族または芳香族の(C₁-C 50) 炭化水素残基、OH、-NH。または-N(C H₃)₂又は構造単位[-Y-R¹]である。

【0046】R² が [-Y-R¹] である場合、コポリ マーの架橋に適する二官能性マクロモノマーが重要であ

【0047】マクロモノマーF)としては特に式(IV) [0048] 【化4】

$$R^{5}$$
 Y
 EO
 PO
 W
 R^{6}
 (IV)

[式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は相互に無関係に水素又はn-脂肪族、イソー脂肪族、オレフィン系、脂環式、芳香脂肪族または芳香族(C_1 - C_{30})炭化水素残基である。] で表されるアクリル性またはメタクリル性単官能化されたアルキルエトキシレートが特に好ましい

【0049】 R^3 および R^4 がHまたは $-CH_3$ 、特に好ましくはHである。 R^5 はHまたは $-CH_3$ であり、 R^6 はn-脂肪族、イソー脂肪族、オレフィン系、脂環式、芳香脂肪族または芳香族(C_1 $-C_{30}$)炭化水素残基である。

【0050】 vおよびwはエチレンオキシド(EO)及びプロピレンオキシド(PO)に関する化学量論指数である。vおよびwは相互に無関係に0~500、好ましくは1~30であり、その際にvおよびwの合計は平均して≥1でなければならない。マクロモノマー鎖上のEO-およびPO-単位の分布は統計的でも、ブロック状でも、交互でもまたは傾斜状でもよい。Yは上述の架橋である。

【0051】更に、特に好ましいマクロモノマーF)は、式(IV)にしたがって以下の構造を有する:

記号	R ⁸	R ⁴	R ⁵	R ⁶	v	w
(R) LA-030-メタクリレート	Ħ	Ħ	-СН₃	ーラウリル	3	0
(*) LA-070-メタクリレート	8	H	-СН ₃	ーラウリル	7	0
(R) LA-200-メタクリレート	E	H	-СН ₃	ーラウリル	20	0
(*) LA-250-メタクリレート	8	H	-СН3	ーラウリル	25	0
(E) T-080-メタクリレート	Ħ	H .	-СН3	ータルク	8	0
(R) T-080-7カリレート	Ħ	H	H	ータルク	8	0
(R) LA-250-メタクリレート	E -	H	-СН3	-9117	25	0 .
(*) LA-250-/Jult-l	-СН ₃	H	-СН3	-9117	25	0
(*) OC-030-メタクリレート	Н	H	-СН3	ーオクチル	3	0
	 					
(*) OC-105-メタクリレート	H	Ħ	-СН₃	ーオクチル	10	5
(B) Behenyl-010-x5%71-%	Ħ	H	H	-^* ^=#	10	0
(R) Beheny1-020-xfh71-h	Ħ	H	H	-1° 1=1	20	0.
(R) Beheny1-010-セネシオニル	-CH ₃	-СН ₃	H	-1"1=1	10	0
(R) PEG-440-ジアクリレート	H	Ħ	H	ーアクリル	10	0
(R) B-11-50-メタクリレート	Ħ	H	-СН ₃	−プ チル	17	13
(*) MPEG-750-メタクリレート	H	H	-СН ₃	ーメチル	18	0
(*) P-010-7クリレート	E	H	H	ーフェニル	10	0
(*) 0-050-7ケリレート	П	H	H	ーオレイル	5	0

更に、マクロモノマーF)として(メタ)アクリル酸と 8 E O 単位を有する(C_{10} $-C_{18}$)脂肪アルコールポリグ リコールエーテル(Genapol (R) C-080)8 E O 単位を有する C_{11} -オキソアルコールポログリコールエーテル(Genapol (R) UD-080)7 E O 単位を有する (C_{12} $-C_{14}$) 脂肪アルコールポリグ リコールエーテル(Genapol (R) UA-070)11 E O 単位を有する(C_{12} $-C_{14}$) 脂肪アルコールポリグリコールエーテル(Genapol (R) UA-110)8 E O 単位を有する(UA-110) 脂肪アルコールポリグ

リコールエーテル(Genapol $^{(R)}$ T - 0 8 0) 1 5 E O 単位を有する(C $_{16}$ - C $_{18}$) 脂肪アルコールポリグリコールエーテル(Genapol $^{(R)}$ T - 1 5 0) 1 1 E O 単位を有する(C $_{16}$ - C $_{18}$) 脂肪アルコールポリグリコールエーテル(Genapol $^{(R)}$ T - 1 1 0) 2 0 E O 単位を有する(C $_{16}$ - C $_{18}$) 脂肪アルコールポリグリコールエーテル(Genapol $^{(R)}$ T - 2 2 0) 2 5 E O 単位を有する(C $_{16}$ - C $_{18}$) 脂肪アルコールポリグリコールエーテル(Genapol $^{(R)}$ T - 2 5 0) 2 5 E O 単位を有する(C $_{18}$ - C $_{22}$) 脂肪アルコールポリグリコールエーテル(Genapol $^{(R)}$ T - 2 $^{(R)}$ 0 $^{(R)}$ $^{(R)}$

グリコールエーテル及び(又は) 25EO単位を有するイソ(C_{16} - C_{18})脂肪アルコールポリグリコールエーテルとのエステルが適当である。

【0052】Genapol (R) ータイプはClariant 社製の生成物である。

【0053】マクロモノマーF)の分子量は200~1 0⁶ g/mol、好ましくは150~10⁴ g/mo 1、特に好ましくは200~5000g/molである。

【0054】コポリマーの全量に対して適するマクロモノマーを99.9重量%までで使用することができる。0.5~30重量%及び70~99.5重量%の範囲で使用されるのが好ましい。特に好ましくは5~20重量%及び70~95重量%の割合である。

【0055】コポリマーとしては少なくとも成分A)、C)及びD)を共重合することによって得られるものが好ましい。

【0056】更にコポリマーとしては少なくとも成分A)、C)及びE)を共重合することによって得られるものが好ましい。

【0057】更にコポリマーとしては少なくとも成分 A)、C)及びF)を共重合することによって得られる ものが好ましい。

【0058】更にコポリマーとしては少なくとも成分 A)、D)及びF)を共重合することによって得られる ものが好ましい。

【0059】更にコポリマーとしては少なくとも成分A)及びF)を共重合することによって得られるものが好ましい。

【0060】更にコポリマーとしては少なくとも成分A)及びD)を共重合することによって得られるものが好ましい。

【0061】更にコポリマーとしては少なくとも成分A)及びE)を共重合することによって得られるものが好ましい。

【0062】特に好ましい実施態様においては共重合を少なくとも1種類のポリマー性添加物G)の存在下で実施し、その際に添加物G)は本来の共重合の前に重合媒体に全部または一部を溶解して添加する。数種の添加物G)も同様に本発明に従って使用できる。架橋した添加物G)も同様に使用することができる。添加物G)あるいはそれらの混合物も選択された重合媒体に全部または一部だけ溶解しなければならない。本来の重合段階の間に添加物G)は沢山の機能を示す。一方では本来の重合段階の間に、生じるコポリマー中に過剰架橋したポリマー成分が生成されるのを回避し、他方ではグラフト重合の一般的に公知のメカニズムに従って添加物G)はランダムに活性な遊離基によって影響を受ける。このことが、添加物G)次第で多かれ少なかれその大部分をコポリマー中に組み入れさせる。更に適する添加物G)は、

ラジカル重合反応の間に生成するコポリマーの溶液パラメータを、平均分子量を高い値にずらせる程に変えるという性質を有している。添加物G)を添加せずに製造された類似のコポリマーと比較して、添加物G)の添加下に製造されたものは有利にも水溶液状態で著しく高い粘度を示す。

【0063】添加物G)としては水および/またはアルコール、好ましくはtーブタノールに可溶なホモーおよびコポリマーが好ましい。この場合、コポリマーは2種類より多い色々な種類のモノマーよりなるものも適する

【0064】特に有利な添加物G)は、Nービニルホルムアミド、Nービニルアセトアミド、Nービニルピロリドン、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、アクリロイルジメチルタウリン酸、Nービニルカプロラクタム、Nービニルメチルアセトアミド、アクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、Nービニルモルホリド、ヒドロキシエチルメタクリレート、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド(DADMAC)および/または [2ー(メタクリロイルオキシ)エチル]トリメチルアンモニウムクロライド(MAPTAC)のホモーまたはコポリマー;ポリアルキレングリコールおよび/またはアルキルポリグリコールである。

【0065】添加物G)としてはポリビニルピロリドン (例えばK15(R) 、K20(R) およびK30(R) :製造元BASF)、ポリ (Nービニルホルムアミド)、ポリ (Nービニルカプロラクタム) およびNービニルピロリドン、Nービニルホルムアミドおよび/またはアクリル酸よりなり部分的にまたは完全に酸化されていてもよいコポリマーが特に好ましい。

【0066】添加物G)の分子量は $10^2 \sim 10^7$ g/mol、特に $0.5 \times 10^4 \sim 10^6$ g/molであるのが好ましい。

【0067】ポリマー添加物G)の使用量は、共重合の際に使用すべきモノマーの全量に対して0.1 \sim 90重量%、好ましくは1 \sim 20重量%、特に好ましくは1.5 \sim 10重量%である。

【0068】他の好ましい実施態様においては本発明のコポリマーは架橋されている。即ち、このコポリマーは少なくとも2個の重合性ビニル基を持つコモノマーを含有する。

【0069】架橋剤はメチレンビスアクリルアミド;メチレンビスメタクリルアミド;不飽和モノーおよびポリカルボン酸とポリオールとのエステル、特にジアクリレートおよびトリアクリレートあるいはーメタクリレート、特にブタンジオールーおよびエチレングリコールジアクリレートあるいはーメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート(TMPTA)およびトリメチロールプロパントリメタクリレート(TMPTMA);アリル化合物、特にアリル(メタ)アクリレー

ト、トリアリルシアヌレート、マレイン酸ジアリルエステル、ポリアリルエステル、テトラアリルオキシエタン、トリアリルアミン、テトラアリルエチレンジアミン;リン酸のアリルエステル;および/またはビニルホスホン酸誘導体が好ましい。

【0070】特に有利な架橋剤はトリメチロールプロパントリアクリレート (TMPTA) である。架橋するコモノマーの重量割合はコポリマーの全量に対して20重量%まで、特に0.05 \sim 10重量%、中でも0.1 \sim 7重量%である。

【0071】重合媒体としては、ラジカル重合反応の関係では不活性の挙動を示しそして中程度又は大きい分子量を生ずるのを有利に容認するすべての有機及び無機溶剤を使用することができる。水:低級アルコール、特にメタノール、エタノール、プロパノール、イソー、sーおよびtーブタノール、特にtーブタノール;炭素原子数1~30の炭化水素および上記の化合物の混合物を使用するのが好ましい。

【0072】重合反応は常圧あるいは高圧または減圧下で0~150℃、特に10~100℃の温度範囲で行なうのが好ましい。場合によっては重合は保護ガス雰囲気で、好ましくは窒素雰囲気でも実施することができる。【0073】重合を開始するためにエネルギーの豊富な電磁線、機械エネルギーまたは通例の化学的重合開始剤、例えば有機系過酸化物、例えばベンゾイルパーオキシド、セーブチルヒドロパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、クモールヒドロパーオキシド、ジラウロイルパーオキシドまたはアゾ系開始剤、例えばアゾジイソブチロニトリル(AIBN)を使用することができる。

【0074】同様に無機系過酸化化合物、例えば(NH_4) $_2$ S_2 O_8 、 K_2 S_2 O_8 または H_2 O_2 、場合によってはそれらと還元剤(例えばヒドロ亜硫酸ナトリウム、アスコルビン酸、硫酸鉄(II)等)、または還元性成分として脂肪族または芳香族スルホン酸(例えばベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸等)を含有するレドッス系との組合せが適する。

【0075】重合媒体として、ラジカル重合反応の関係では不活性の挙動を示し、そして大きい分子量の生成を有利に容認するすべての有機及び無機溶剤を使用することができる。水及び低級、第三アルコール又は炭素原子数1~30の炭化水素を使用するのが好ましい。特に好ましい実施態様において、反応媒体としてセーブタノールを使用する。上記の有効な溶剤の代表物1種以上から成る混合物も当然のことながら本発明の範囲である。こ

れらは相互に混和され得ない溶剤のエマルションも含む (たとえば水/炭化水素)。原則的に本発明のポリマー 構造を生じるすべての反応処理法(溶液重合、乳化法、 沈設法、高圧法、懸濁法、物質重合、、ゲル重合等)が 適当である。

【0076】沈段重合が好ましく、特にtーブタノール中での沈段重合が最適である。

【0077】次に本発明の剤の調製に特に適する67個のコポリマーを列挙する。種々のコポリマーNo. $1\sim$ No. 67は次の製造法1, 2, 3及び4にしたがって得られる。

【0078】方法1:これらのポリマーをセーブタノール中で沈殿重合にしたがって製造することができる。その際、モノマーをセーブタノール中に予め加え、反応混合物を不活性化し、ついで60℃に加熱した後に対応するセーブタノール可溶性開始剤(好ましくは過酸化ジラウロイル)の添加によって反応を開始する。ポリマーゲルを反応終了(2時間)後溶剤の吸引ア過によって、ついで減圧乾燥によって単離する。

【0079】方法2:これらのポリマーを水中でゲル重合法にしたがって製造することができる。その際、モノマーを水に溶解させ、反応混合物を不活性化し、ついで65℃に加熱した後に適する開始剤(好ましくはNa2S2O8)1種以上の添加によって反応を開始する。ついでポリマーゲルを粉砕し、乾燥後ポリマーを単離する。

【0080】方法3:これらのポリマーを水中で乳化重合法にしたがって製造することができる。その際モノマーを水/有機溶剤(好ましくはシクロヘキサン)から成る混合物中で乳化剤の存在下に乳化し、反応混合物をN2を用いて不活性化し、ついで80℃に加熱した後に適する開始剤(好ましくはNa2S2O8)1種以上の添加によって反応を開始する。ついでポリマーエマルションを蒸発濃縮し(シクロヘキサンが水の共沸剤として働く)、それによってポリマーを単離する。

【0081】方法4:これらのポリマーを有機溶剤(好ましくはトルエン、たとえばt-アルコール)中で溶液法にしたがって製造することができる。その際モノマーを溶剤中に予め添加し、反応混合物を不活性化し、ついで70℃に加熱した後に適する開始剤(好ましくは過酸化ジラウロイル)1種以上の添加によって反応を開始する。ついでポリマーを溶剤の蒸発によって、ついで減圧乾燥によってポリマーを単離する。

[0082]

架橋していない、疎水性側鎖を有するポリマー:

No.		組成	製造法
1	95g AMPS,	5g Genapol T 080	1
2	90g AMPS,	10g Genapol T-080	1
3	85g AMPS,	15g Genapol T-080	1
4	80g AMPS,	20g Genapol T-080	1
5	70g AMPS,	30g Genapol T-080	1
6	50g AMPS,	50g Genapol T-080	3
7	40g AMPS,	60g Genapol T-080	3
8	30g AMPS,	70g Genapol T-080	3
9	20g AMPS,	80g Genapol T-080	3
10	60g AMPS,	60g BB10	4
11	80g AMPS,	20g BB10	4
12	90g AMPS,	10g BB10	3
13	80g AMPS,	20g BB10	1
14	80g AMPS,	20g Genapol LA040	1

架橋した、疎水性側鎖を有するポリマー:

No.	. 組成	製造法
15	80g AMPS, 20g Genapol LAO40, 0.6g AMA	1
16	80g AMPS, 20g Genapol LAO40, 0.8g AMA	1
17	80g AMPS, 20g Genapol LAO40 , 1.0g AMA	1
18	628.73gAMPS , 120.45g Genapol T-250 , 6.5g TMPTA	2
19	60g AMPS, 40g BB10, 1.9g TMPTA	4
20	80g AMPS, 20g BB10, 1.4g TMPTA	4
2 1	90g AMPS, 10g BB10, 1.9g TMPTA	4
22	80g AMPS, 20g BB10, 1.9g TMPTA	4
23	60g AMPS, 40g BB10, 1.4g TMPTA	4

架橋した、疎水性側鎖を有するグラフトポリマー:

組成	製造法
95g AMPS, 5g BB10, 1.9g TMPTA, 1g * " - NVP	1
90g AMPS, 10g BB10, 1.9g TMPTA, 1g k° 1/- NVP	1
85g AMPS, 15g BBIO, 1.9g TMPTA, 1g f リー NVP	1
90g AMPS, 10g BB10, 1.9g TMPTA, 1g ポリ- NVP	1
	95g AMPS, 5g BB10, 1.9g TMPTA, 1g * "J- NVP 90g AMPS, 10g BB10, 1.9g TMPTA, 1g * "J- NVP 85g AMPS, 15g BB10, 1.9g TMPTA, 1g * "J- NVP

架橋していない、ケイ素含有基を有するポリマー:

No.	組成	製造法
28	80g AMPS, 20g Silvet 867,	1
29	80g AMPS, 50g Silvet 867,	4

架橋した、ケイ素含有基を有するポリマー:

No.	組成	製造法
30	80g AMPS, 20g Silvet 867, 0.5g MBA	. 4
31	80g AMPS, 20g Silvet 867, 1.0g MBA	1
32	60g AMPS, 40g Y-12867, 0.95g AMA	1
33	80g AMPS, 20g Y-12867, 0.95g AMA	. 1
34	90g AMPS, 10g Y-12867, 0.95g AMA	1
35	60g AMPS, 40g Silvet 7280, 0.95g AMA	1 .
36	80g AMPS, 20g Silvet 7280, 0.95g AMA	1
37	90g AMPS, 10g Silvet 7280, 0.95g AMA	1
38	60g AMPS, 40g Silvet 7608, 0.95g AMA	1
39	80g AMPS, 20g Silvet 7608, 0.95g AMA	1
40	90g AMPS, 10g Silvet 7608, 0.95g AMA	1

架橋していない、疎水性側鎖を有し及びカチオン性基を有するポリマー:

No.	組成	製造法
41	87. bg AMPS, 7.5g Genapol T-110, 5g DADMAC	2
12	40g AMPS, 10g Genapol T-110, 4bg メタクリルアミド	2
13	55g AMPS, 40g Genapol LA040, 5g Quat	1
14	75g AMPS, 10g BB10, 6.7g Quat	1

架橋した、疎水性側鎖を有し及びカチオン性基を有するポリマー:

No.	組成	製造法
45	60g AMPS, 20g Genapol T-80, 10g Quat, 10g HEMA	1
46	75g AMPS, 20g Genapol T-250, 5g Quat, 1.4g TMPTA	1
47	75g AMPS, 20g Genapol T-250, 10g Quat, 1.4g TMPTA	1
48	75g AMPS, 20g Genapol T-250, 20g Quat, 1.4g TMPTA	1

フッ基合有基を有するポリマー:

No.	組成	製造法
19	94g AMPS, 2.02gFluowet AC 600	1
50	80g AMPS, 20g/ነ° -フルオロオクチルオ° リエチレンク° リコールメタクリレート、1gSpan80	3

フッ基含有基を有するグラフトポリマー:

No.	組成	製造法
51	80g AMPS . 10g Fluowet AC 600, bg *" IJ-NVP	1
52	70g AMPS 、8g パーフルオロオクチルスチルオキシグリセリンメタクリレート、5gポリーNVP	4

多官能性ポリマー

No.	親成	製造法
53	80g AMPS, 10g Genapol LA070 , 10g Silvet 7603, 1.8g TMPTA	1
54	70g AMPS, 5g N-ピニルホルムアミド, 15g Genapol T-250 メタクリレート, 10g Quat, 10g ቴ゚リーNVP	4
55	80g AMPS, 5g N-t°ニルホルムフミト*, 5g Genapol O-150-メタクリレート, 10g DADMAC, 1.8g TMPTA, 8g 木*リーN-t°ニルホルムフミト*	2
56	70g AMPS, 5g N-t ニルt ロリトン, 15g Genapol T-250-メタクリレート, 10g Quat, 10g ま リーNVP	1
57	60g AMPS, 10g Genapol-HE-020-メタクリレート, 10g Genapol T-250-メタクリレート, 20g Quat, 1g Span 80	1
58	60g AMPS, 20g MPEG-750・メタクリレート, 10g メタクリルオキシヒ [®] ルシ [®] メチコン, 10g ハ [®] - フルオロオクチルオ [®] リエチレンク [®] リコールーメタクリレート, 10g オ [®] リ[N-ヒ [®] ニルカフ [®] ロラクタム・コーソクリル不設] (10/90)	1
59	80g AMPS, 5g N-と"ニルホルムアミト", 5g Genapol O-150-メタクリレート, 10g DADMC, 1. 8g TMPTA	1
60	70g AMPS, 10g Genapol T-250-メタクリレ・ト, 5g N-メチルームーと ニルピ リン ニウムクロライト 、2.5g Silvet Y-12867, 2.5g ハ ーフルオロヘキシル本 リエチレンク リコールーメタクリレート, 10g 木 リエチレンク リコールン メタクリレート, 4g 木 リ [N と ニルカフ ロラクタム]	1
61	10g AMPS, 20g7カリルアミト*, 30g N-2-ヒ*ニルヒ*ロリト*ン,20 Silvet 7608, 10g メタカリルオキシヒ*ルシ*メチコン,10g Fluowet AC812	3
62	60g AMPS, 10g DADMAC, 10g Quat, 10g Genapol-LA250-クロトナート, 10g メタクリルオキシヒ°ルシ*メチコン, 7g ポリ[アクリル音数・コ・N-ヒ*ニルネルムアミト*]	1
63	50g AMPS, 45g Silvet 7608, 1.8g TMPTA, 8g ቴ°ሀ [N-ピニルᡮルムアミト゚]	1
64	20g AMPS, 10g Genapol T110, 35g MAA, 30gHEMA, 5g DADMAC	4
65	20g AMPS, 80g BB10, 1.4g TMPTA	1

66	75g AMPS, 20g BB10, 6.7g Quat , 1.4g TMPTA	1
67	35g AMPS, 60g 7月リルアミト*, 2g VIFA, 2.5g ヒ*ニルオスホン酸, 2モバス Fluowet RA-600	4

反応成分の化学表示:

AMPS アクリロイルジメチルタウラート、選択的にNa塩又はNH、塩。

Genapol (R) T-080 8 E O 単位を有する (C₁₆-C₁₈) 脂肪アルコールポリグリコールエーテル

Genapol (R) T-110 11E O単位を有する (C₁₂ -C₁₄) 脂肪アルコールポリグリコールエーテル

Genapol (R) T-250 25E O単位を有する (C 16-C18) 脂肪アルコールポリグリコールエーテル

Genapol (R) LA-040 4 E O単位を有する (C_{12} - C_{14}) 脂肪アルコールポリグリコールエーテル

Genapol (R) LA-070 7 E O 単位を有する (C₁₂ -C₁₄) 脂肪アルコールポリグリコールエーテル

Genapol (R) 0 -150メタクリレート 15 EO単位を有する (C 16-C18) 脂肪 アルコールポリグリコールエーテル メタクリレート

Genapol (R) LA -250 クロトナート 25 E O 単位を有する (C₁₂ -C₁₄) 脂肪 アルコールポリグリコールエーテル クロトナート

Genapol (R) T -250メタクリレート 25 E O 単位を有する (C 16-C18) 脂肪 アルコールポリグリコールエーテル メ タクリレート

Genapol (R) T -250アクリレート 25 EO単位を有する (C 16-C18) 脂肪 アルコールポリグリコールエーテル メ タクリレート

 BB10(R)
 ポリオキシエチレン (10) ベヘニルエーテル

 TMPTA
 トリメチロールプロパントリアクリレート

 ポリーNービニルピロリドン

Silvet(R) 867 シロキサンポリアルキレンオキシドコポリマー

MBA メチレンービスーアクリルアミド

AMA アリルメタクリレート

(R) Y-12867シロキサンボリアルキレンオキシドコボリマーSilvet(R) 7608ポリアルキレンオキシド- 変性されたヘプタメチ

ルトリシロキサン

Silvet(R) 7280 ポリアルキレンオキシド- 変性されたヘプタメチ

ルトリシロキサン

DADMAC ジアリルジメチルーアンモニウムクロライド

HEMA 2-ヒドロキシエチルメタクリレート

Quat 2- (メタクリロイルオキシ) エチルメチルアンモ

ニウムクロライド

Fluowet (R) AC600 パーフルオロアルキルエチルアクリレート

Span(R) 80 ソルピタンエステル

好ましい実施態様において、コポリマーは水溶性又は水 膨潤性である。

【0083】コポリマーを他のポリマーで上述の任意に 実施可能なグラフト化することは、水性系で視覚的に透 明なゲルをもたらす特別なポリマー形態の生成物を生じる。グラフトのないコポリマーの潜在的欠点は水溶液状態で多かれ少なかれ著しく白濁していることである。これは、合成の間に生じそして水中に不十分にしか影潤し

ないで存在する、従来には避けることができない未架橋 ポリマー成分に起因している。これによって、その大き さが可視光線の波長より明らかに大きくそしてそれ故に 白濁の原因になる、光を散乱する粒子が発生する。上記 の任意に実施可能なグラフト反応によって過剰架橋した ポリマー成分の発生が慣用の技術に比較して明らかに低 減されるかまたは完全に回避される。

【0084】上述の任意に実施可能なカチオン電荷並びにケイ素ー、フッ素またはリン原子をコポリマー中への組み入れが、化粧料において特に感覚的性質および流動性を有するポリマーをもたらす。感覚的性質および流動性の改善には付けたままにする製品として、特にエマルジョンの場合に使用する際に望まれる。

【0085】コポリマーは架橋した形でも、架橋していない形でも有利な性質を示す。架橋した系は例えば乳化能力及び分散能力及びエマルジョン安定性に関して卓越したプロフィール特性を示す一方で、特に四級化されたフッ素-及びケイ素含有同族体を用いることによって本発明の剤の良好な感覚の、なめらかな作用を達成することができる。特に好ましくはコポリマーが過剰の皮脂を、本発明の剤の同時の持続性付着作用を働かせながら吸収することである。

【0086】コポリマーは水性又は水性-アルコール性ベースの化粧用及び皮膚用剤に水中油型及び油中水型エマルション及び懸濁液、マイクロエマルションの形で、並びにラッカー、パウダー及びペースト中で滑剤及び付着剤として使用することができる。この場合コポリマーの混合物も使用することができる。

【0087】本発明の剤は、好ましくは0.01~10 重量%、とくに好ましくは0.1~5重量%、更に好ま しくは0.5~3重量%のコポリマーを含有する。

【0088】本発明の剤はその他の助剤および添加物として顔料及びその他の粉末状物質、油物質(Oelkoerper)、乳化剤および共乳化剤、カチオン性ポリマー、膜形成剤、酸化防止剤、光保護物質、UV光線保護フィルター、脱臭剤、抗菌剤、加脂剤、水分付与剤、安定剤、発育有効物質、グリセリン、保存剤、真珠光沢剤、芳香物質、溶剤、乳白剤、その他の増粘剤及び分散剤、さらに蛋白誘導体、たとえばゼラチン及びコラーゲン加水分解物、天然及び合成ベースのポリペプチド、卵黄、レシチン、ラノリン、ラノリン誘導体、脂肪アルコール、シリコーン、清涼剤、たとえば酢酸メチル、角質溶解ー及び角質軟化作用物質、酵素及びキャリヤー物質を含有する。

【0089】顔料として、金属酸化物、好ましくは酸化鉄、雲母-酸化鉄、酸化チタン、雲母-酸化チタン、ウルトラマリン、酸化クロム、並びにカチオン性皮膜で変性された顔料、たとえば国際特許出願公開第00/12053号明細書及び欧州特許第504066号明細書に記載されている顔料が適する。更にSiO,、シリカ、

ZnO、カオリン、SiO₂で変性されたカオリン、ポリテトラフルオロエチレン、ナイロン、タルク、雲母、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、天然有機化合物、たとえばカプセル封入又は非カプセル封入穀物デンプン及びこれらの混合物を使用することができる。【0090】油物質は室温(25℃)で液状であるすべての脂肪物質を示す。

【0091】したがって油相は、好ましくは次の油類か ら選ばれた油1種以上を包含する:揮発性又は非揮発 性、線状、分枝状又は環状、場合により有機的に変性さ れたシリコーン油;フェニルシリコーン;シリコーン-樹脂及びゴム;鉱物油、たとえばパラフィン油又はワセ リン油;動物性油、たとえばパーヒドロスクワレン、ラ ノリン:植物性油、たとえば液状トリグリセリド、たと えばひまわり油、トウモロコシ油、大豆油、米油、ホホ バ油、バブースク(Babusscu)油、ヒョウタン油、ブドウ 種子油、ごま油、ウオールナッツ油、杏油、マカデミア 油、アボガト油、甘扁桃油、はなたねつけばな油、ヒマ シ油、カプリル/カプリン酸のトリグリセリド、オリー ブ油、落花生油、菜種油、及びやし油;合成油、たとえ ばパーセリン油、イソパラフィン、線状及び(又は)分 枝状脂肪アルコール及び脂肪酸エステル、有利には炭素 原子数6~18、好ましくは8~10のゲルベアルコー ル;線状及び分枝状(C₆ -C₁₃)脂肪酸と線状(C₆ -C20) 脂肪アルコールとのエステル;線状及び分枝状 (C₆ - C₁₃)カルボン酸と線状(C₆ - C₂₀)脂肪ア ルコールとのエステル;線状($C_6 - C_{18}$)脂肪酸と分 枝状アルコール、好ましくは2-エチルヘキサノールと のエステル、線状及び分枝状脂肪酸と多価アルコール (たとえばジメルジオール及びトリメルジオール)及び (又は)ゲルベアルコールとのエステル; (C₆ -C₁₀) 脂肪酸を主体とするトリグリセリド; エステル、 たとえばジオクチルアジペート、ジイソプロピル ダイ マー ジリネロアート;プロピレングリコール/ージカ プリラート又はロウ、たとえばミツロウ、パラフィンロ ウ又はミクロロウ、場合により親水性ロウ、たとえばセ チルステアリルアルコールとの組み合わせ物;フッ素化 及び過フッ素化油;フッ素化シリコーン油;上記化合物

【0092】非イオン化〇/W共乳化剤として、好ましくはエチレンオキシド〇~30モル及び(又は)プロピレンオキシイド〇~5モルと炭素原子数8~22の線状脂肪アルコールとの、炭素原子数12~22の脂肪酸との、アルキル基が炭素原子数8~15のアルキルフェノールとの及びソルビタンエステル又はソルビトールエステルとの付加生成物;エテレンオキシド〇~30モルとグリセリンとの付加生成物の($C_{12}-C_{18}$)脂肪酸モノー及びジエステル;炭素原子数6~22の飽和及び不飽和脂肪酸のグリセリンモノー及びジエステル及びソルビタンモノー及びジエステル及びリンヒン

オキシド付加生成物; エチレンオキシド15~60モルとヒマシ油及び(又は)硬化されたヒマシ油との付加生成物; ポリオールー, 特にポリグリセリンエステル、たとえばポリグリセリンポリリシノール酸エステル及びポリグリセリンポリー12-ヒドロキシステアリン酸エステルが適当である。同様にこれらの種類の物質から成る化合物の混合物も適当である。

【0093】イオン化共乳化剤としてたとえばアニオン乳化剤、たとえばモノー、ジー又はトリーリン酸エステル、しかもまたカチオン乳化剤、たとえばモノー、ジー又はトリーアルキルクオート (alkylquat)及びこれらのポリマー誘導体が適する。

【0094】カチオンポリマーとして、INCI-表示 "ポリクオターニウム (Polyquaterium)"で表わされる 公知の、ポリクオターニウム-31, ポリクオターニウ ム-16, ポリクオターニウム-24, ポリクオターニ ウム-7, ポリクオターニウム-22, ポリクオターニ ウム-39, ポリクオターニウム-28, ポリクオター ニウム-2, ポリクオターニウム-10, ポリクオター ニウム-11, 並びにポリクオターニウム-37 & mineral oil & PPG tridece th (Salcare SC95), PVP-ジメチ ルアミノエチルメタクリレートコポリマー、グアー(Gua r)-ヒドロキシプロピルトリアンモニウムクロライド、 並びにアルギン酸ナトリウム及びアルギン酸アンモニウ ムを使用する。同様に、適当なカチオンポリマーはたと えばカチオンセルロース誘導体:カチオンデンプン:ジ アルキルアンモニウム塩とアクリルアミドのコポリマ 一;四級化されたビニルピロリドン/ビニルイミダゾー ルーポリマー;ポリグリコールとアミンの縮合生成物; 四級化されたコラーゲンポリペプチド;四級化された小 麦ペプチド;ポリエチレンイミン;カチオン性シリコン ポリマー、たとえばアミドメチコーン;アジピン酸及び ジメチルアミノヒドロキシープロピルジエチレントリア ミンのコポリマー;ポリアミノポリアミド及びカチオン 性キチン誘導体、たとえばキトサンである。

【0095】適当なシリコーン化合物は、たとえばジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、環状シリコーン及びアミノー、脂肪酸ー、アルコールー、ポリエーテルー、エポキシー、フルオロー及び(又は)アルキル変性されたシリコーン化合物、並びにポリアルキルシロキサン、ポリアルキルアリールシロキサン及びポリエーテルシロキサンーコポリマー――たとえば米国特許5104645号明細書及びこれに引用された文献中に記載されている―――であり、これらは室温で液状でも、樹脂状でも存在することができる。【0096】適当な膜形成剤は、使用目的に応じて、フェニルベンズイミダゾールスルホン酸の塩、水溶性ポリウレタン、たとえばC10-ポリカルバミルポリグリセロールエステル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロ

リドン、ーコポリマー、たとえばビニルピロリドン/酢酸ビニルコポリマー、水溶性アクリル酸ポリマー/コポリマー又はそのエステル又は塩、たとえばアクリル/メタクリル酸の部分エステルコポリマー及び脂肪アルコールのポリエチレングリコールエーテル、たとえばアクリレート/ステアレスー20ーメタクリレートコポリマー、水溶性セルロース、たとえばヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ドロキシエチルセルロース、ボリクオターニウム、カルボキシビニルーポリマー、たとえばカルボマー(Carbomere)及びその塩、ポリサッカライド、たとえばポリデトキシトロース及びグルカンである。

【0097】酸化防止剤としてたとえばスーパーオキシドジムスターゼ、トコフェロール(ビタミンE)及びアスコルビン酸(ビタミンC)が適当である。

【0098】UVフィルターとして、たとえば4-アミ ノ安息香酸、3-(4'-トリメチルアンモニウム)ベ ンジリデンーボランー2ーオンーメチルスルファート、 3, 3, 5ートリメチルーシクロヘキシルサリチラー ト、2-ヒドロキシー4-メトキシバンゾフェノン;2 -フェニルベンズイミダゾール-5-スルホン酸及びそ のカリウムー、ナトリウムー及びトリエタノールアミン 塩;3,3'-(1,4-フェニレンジメチン)-ビス -(7,7ージメチルー2ーオキソビシクロ[2.2. 1] -ヘプタン-1-メタンスルホン酸及びその塩;1 - (4-t. -ブチルフェニル) - 3- (4-メトキシ フェニル) プロパン-1, 3-ジオン; 3-(4'-ス)ルホ) -ベンジリデンーボラン-2-オン及びその塩; 2-シアン-3, 3-ジフェニルーアクリル酸-(2-エチルヘキシルエステル); N-「2(及び4)-(2 ーオキソボラン-3-イリデンメチル) ベンジル] ーア クリルアミド: 4-メトキシーケイヒ酸-2-エチルー ヘキシルエステル;エトキシル化されたエチル4-アミ ノーベンゾアート;4ーメトキシーケイヒ酸ーイソアミ ルエステル; 2, 4, 6-トリスー[p-(2-エチル ヘキシルオキシカルボニル)アニリノ]-1,3,5-トリアジン;2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イ ν) $-4-x+\nu-6-(2-x+\nu-3-(1, 3, 3)$ 3,3-テトラメチル-1-(トリメチルシリルオキ シ) - ジシロオキサニル) プロピル) フェノール: オク チルメトキシシンナマート

4,4'-[(6-[4-((1,1-ジメチルエチル)-アミノーカルボニル)フェニルアミノ]-1,3,5-トリアジン-2,4-イル)ジイミノ]ビスー(安息香酸-2-エチルヘキシルエステル);3-(4'-メチルバンジリデン)-D,L-カンファー;3-ベンジリデンーカンファー;サリチル酸-2-エチルヘキシルエステル;4-ジメチルアミノ安息香酸-2-エチルヘキシルエステル;ヒドロキシー4-メトキシーベンソフェノン-5-スルホン酸(スルイソベンゾヌ

ム) (Sulisobenzonum)並びにそのナトリウム塩及び(又は)4-イソプロピルベンジルサリチラートが適当である。

【0099】加脂剤として好ましくはポリエトキシル化されたラノリン誘導体、レシチン誘導体、ポリオール脂肪酸エステル、モノグリセリド及び脂肪酸アルカノールアミドを使用する。この場合、後者は同時に泡安定剤として使用される。

【0100】水分付与物質として、たとえばイソプロピルパルミタート、グリセリン及び(又は)ソルビトールを使用することができる。

【0101】発育有効物質はたとえば植物抽出物及びビタミン複合体を意味する。

【0102】保存剤としてたとえばフェノキシエタノール、ジアゾリジニル尿素、パラベン、ペンタンジオール 又はソルビン酸が適当である。

【0103】真珠光沢成分として、脂肪酸モノアルカノールアミド、脂肪酸ジアルカノールアミド、アルキレングリコールのモノエステル又はジエステル、特にエチレングリコール及び(又は)プロピレングリコール又はこれと高級脂肪酸、たとえばパルミチン酸、スエタリン酸及びベヘン酸とのオリゴマー、グリセリンとカルボン酸とのモノエステル、脂肪酸又はその塩が最適である。平均3個のグリコール単位を有するエチレングリコールジステアラート及び(又は)ポリエチレングリコールジステアラートが特に好ましい。

【0104】脱臭物質として、たとえばアラントイン及びビスアボロールを好ましくは $0.0001\sim10$ 重量%の量で使用することができる。

【0105】抗カビ有効物質として、ケトコナゾール、オキシコナゾール、テルビナフィン、ビフォナゾール、ブトコナゾール、クロコナゾール、クロトリマゾール、エコナゾール、エニルコナゾール、フェンチコナゾール、イソコナゾール、ミコナゾール、イトラコナゾール、テルコナゾール、ナフチフィン及びテルビナフィン、Znーピレチオン及びオクゾピラックスが適当である。

【0106】増粘剤及び分散剤として、炭素原子数14~22、特に16~22の脂肪酸のエチレングリコールエステル、特にモノー及びジエチレングリコールステアラートが適当である。同様にステアリンモノエタノールアミド、ステアリンジエタノールアミド、ステアリンイソプロパノールアミド、ステアリンモノエタノールアミドステアラート、ステリルステアラート、セチルパルミタート、グリセリルステアラート、ステアルアミドジエタノールアミドジステアラート、N, N-ジヒドロカルビ

例1:化粧ベース SiO₂で変性されたカオリン コポリマーNo.66 ルー($C_{12}-C_{22}$)ーアミド安息香酸及びその可溶性塩、N,N-ジヒドロカルビルー($C_{16}-C_{18}$)ーアミド安息香酸及びその可溶性塩及びN,N-ジ($C_{16}-C_{18}$)ーアミド安息香酸及びその誘導体が適当である。更に、ポリアクリレート及びカルボマー(Carbomere)、特にアクリルアミドアルキルスルホン酸及びN-ビニルカルボン酸アミドをベースとする水溶性又は水膨潤性コポリマーが特に適当である。

【0107】可溶化剤として原則的に1価又は多価アルコール及びエトキシル化されたアルコールが適当である。炭素原子数1~4のアルコール、たとえばエタノール、プロパノール、イソプロパノール、nーブタノール及びイソブタノール、グリセリン及びこれらの混合物を使用するのが好ましい。相対分子量2000以下のポリエチレングリコールが好ましい。45重量%までの量で相対分子量200~600を有するポリエチレングリコール及び0.5~15重量%の量で相対分子量400~600を有するポリエチレングリコールが特に好ましい。その他の適する溶剤はたとえばトリアセチン(グリセリントリアセタート)及び1-メトキシー2ープロパノールである。

【0108】安定剤として脂肪酸の金属塩、たとえばステアリン酸マグネシウム、一アルミニウム及び(又は)一亜鉛を使用することができる。

【0109】本発明の剤は、手入れ添加物として通常のセラミド、擬似セラミド、脂肪酸-N-アルキルポリヒドロキシアルキルアミド、コレステリン、コレステリン脂肪酸エステル、脂肪酸、トリグリセリド、セレブロシド、ホスホリビド及び同様な物質と混合することができる。

【0110】本発明の剤はpH値を通常2~12、好ましくは3~8の範囲で有する。

【0111】本発明の剤は、種々の化粧用及び皮膚用調合物であることができる。特にメーキャップ、ファンデーション、フェースパウダー、ルージュ、マスカラ、アイシャドウ、アイライナー、口紅、クリーム、毛染め、サンプロテクト剤、ネイルラッカー及びカラージェルである。

【0112】次の例及び使用例は、本発明を詳細に説明するものであって、本発明はこれによって限定されるものではない(すべてのパーセント記載は重量%であ

る)。例中で使用されるコポリマーは上記の特に好ましいコポリマーNo. $1\sim6$ 7の代表物である。その製造は、それぞれの好ましい開始剤及び溶剤の使用下に例中に記載した方法1, 2, 3又は4にしたがって行われる。

[0113]

2.5%

0.4%

1.0%

```
グリセレス(Glycereth) -26
                                          4.0%
          シリカ
                                          1.0%
          ジC12-C13アルキルマラート
                                         11.0%
          酸化鉄
                                         1.25%
          酸化チタン
                                          5.0%
          ネオペンチルグリコールジへプタノアート
                                          3.0%
          ジエチレングリコールジオクタノアート/ジイソノナノアート 3.5%
          トリデシルネオペンタノアート
                                          2.0%
          酢酸トコフェロール
                                          0.2%
          ミリスチルラクタート
                                          2.0%
          シクロメチコン & ジメチコノール
                                          1.0%
          ポルフィリジウム クルエンタム 抽出物
                                          5.0%
          香油
                                          0.4%
          保存剤
                                          0.5%
          脱イオン水
                                      全量 100%
製造:油相を80℃に加熱し、顔料をグリセレスー25
                              /分で乳化する。その後生成物を徐々の攪拌下(約20
又はPEG8に添加する。同様に水を80℃に加熱し、
                              OU/分)に通気し、冷却する。
AMPS-コポリマーを添加し、2つの相を8000U
                               [0114]
           例2:サンプロテクト含有化粧用ファンデーション
          PEG8又はグリセレス-25
                                         4.0%
          コポリマー No. 41
                                         0.4%
          酸化鉄
                                         1.25%
          酸化チタン
                                         5.0%
          酢酸トコフェロール
                                         0.2%
          C12-C13アルキルオクタノアート
                                         18.0%
          シクロメトキシシンナマート
                                          7.0%
          保存剤
                                          0.5%
          脱イオン水
                                      全量 100%
製造:油相を80℃に加熱し、顔料をグリセレス-25
                              U/分)に通気し、約60℃でオクチルメトキシシンナ
又はPEG8に添加する。同様に水を80℃に加熱し、
                              マートを添加し、ついで徐々に冷却する。
ポリクオターニウムを添加し、2つの相を8000U/
                               【0115】
分で乳化する。その後生成物を徐々の攪拌下(約200
           例3:マスカラ
          ポリビニルピロリドン
                                          4.0%
          コポリマー No. 67
                                          0.2%
          グリセレスー25
                                          2.0%
          トリエタノールアミン 99%
                                          2.4%
          マグネシウムーアルミニウムーシリケート
                                          1.0%
          タルク
                                          1.0%
          小麦胚芽油
                                          1.0%
          PVP/エイコセン コポリマー
                                          2.0%
          酸化鉄
                                         12.0%
          水素添加されたポリイソブテン
                                          0.2%
          セテアリアルコール
                                          0.1%
          ステアリン酸
                                          4.0%
          カルナウバ
                                          4.0%
          ソルビタンセスキオレアート
                                          1.3%
          ミツロウ
                                          4.0%
          C<sub>18</sub>-C<sub>36</sub>トリグリセリド
                                          8.5%
```

レシチン

(20))02-201110 (P2002-201110A)

酢酸トコフェロール		0. 25	%
保存剤		0.79	%
脱イオン水・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・		全量 1009	%
製造:ゲル及びポリマーを水相に分散させる。ついで顔 う		う 。	
料を分散させる。エマルションの仕上げを85℃で行 【		[0116]	
例4:メーキャップ			
Α	シクロメチコン	20.0	0%
,	シクロメチコンとのコポリマー No	9. 0	0%
В	酸化チタン	8.3	3%
	酸化鉄、黄色	1.3	5%
	酸化鉄、赤色	0.2	6%
	酸化鉄、黒色	0.0	6%
	酸化亜鉛	5.0	0%
С	フェニルベンズイミダゾールスルホン	で酸 5.2	0%
	脱イオン水	1.8	0%
	トリエタノールアミン	3.0	0%
	ポリソルベートー20	0.0	5% ·
	脱イオン水	全量 100	%
D	メチルパラベン	0.5	0%
E	シリカ	1.0	0%
製造: Bを攪拌下に室温でAに添加し、ついでC、つい でD及びEを均一混合物に添加する。			

フロントページの続き

(72)発明者 ロマン・モルシユホイザー Fターム(参考) 4C083 AA082 AA112 AA122 AB171 ドイツ連邦共和国、マインツ、ヤコブー ニッコラウスー ヴエーク、4

AB241 AB242 AB431 AB432 AB441 AB442 AC072 AC242 AC342 AC352 AC372 AC392 AC402 AC422 AC442 AC482 AC542 AC852 AD021 AD022 AD042 AD071 AD072 AD091 AD092 AD131 AD151 AD152

AD162 AD172 AD572 AD662 BB21 CC01 CC03 CC11 CC12

AB172 AB211 AB231 AB232

CC13 CC14 CC19 CC28 CC36

DD41 FF01